

403357

31



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE _____	_____
SUBCLASE _____	_____

#03357

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en Knapsack
bei Köln (Alemania); por : "PROCEDIMIEN
TO PARA LA PREPARACION DE NITRILO DE ACID
O ACRILICO O NITRILO DE ACIDO METACRILICO".

INT. CL. C 07 c // B 01 J

El invento concierne a un procedimiento para la pre-
paración de nitrilo de ácido acrílico o nitrilo de ácido meta-
crílico por reacción de propileno o isobutileno con aire y/o
oxígeno y amoníaco a temperaturas elevadas en lecho fluidifi-
cado o fluido en presencia de un catalizador en forma de polvo,
5 que consiste en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto,
molibdeno y fósforo y está aplicado sobre un soporte de ácido
silícico.

Uno de tales procedimientos ya es conocido de la me-
10 moria de patente alemana número 1.243.175 (= memoria de patente
de los Estados Unidos número 3.226.422.

Un procedimiento nuevo de preparación para el catali-
zador citado y descrito en la memoria de patente alemana número

403357



1972

1.243.175 ha sido conocido de la memoria de publicación alema-
na número 2.044.830, y parte de un catalizador de fosfomolibda-
to de bismuto/ácido silícico que se puede adquirir en el comer-
cio y que está descrito por ejemplo en la memoria de patente
5 alemana número 1.127.351 (= memoria de patente de los Estados
Unidos número 2.904.580), el cual debe ser molido y desmenuzado
con agua en un molino de bolas hasta el margen de tamaños infe-
riores a la micra, Después de esto se añade a la mezcla una so-
lución de heptamolibdato de amonio, y se vierte esta mezcla en
10 una suspensión de ácido silícico en agua mezclada con ácido fog
fórico. La mezcla resultante es mezclada con una solución con-
centrada de nitrato de hierro trivalente en ácido nítrico con-
centrado, es secada por pulverización y es sinterizada. Las ven-
tajas de este modo de trabajo son explicadas en la citada memo-
ria de publicación alemana. Allí, en la página 4, párrafo 3,
15 de modo similar a como ya se indicó en la memoria de patente
alemana número 1.243.175, se especifica que la capacidad de ten-
dimiento de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido
silícico que contiene hierro se encuentra considerablemente por
encima de la capacidad de un mismo catalizador pero exento de
20 hierro. En las páginas 2 a 4 de la memoria de publicación ale-
mana número 2.044.830 se exponen además en toda su amplitud las
grandes dificultades con que ha de luchar el técnico en la ma-
teria cuando quiera preparar un catalizador consistente en una
mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo so-
25 bre ácido silícico en calidad de soporte, que deba satisfacer
todas las exigencias técnicas en cuanto a resistencia a la abra-
sión así como a elevados grados de transformación y elevados

403357

31



rendimientos en los procedimientos catalizados con su ayuda para la preparación de nitrilo de ácido acrílico o nitrilo de ácido metacrílico. De la descripción del invento en la memoria de publicación citada se desprende además que se puede llegar en la práctica a catalizadores útiles sólo si se sigue el modo de trabajo allí explicado y reivindicado. A pesar de los prejuicios generales de los especialistas en la materia que allí se citan, se ha logrado, sin embargo, sorprendentemente elaborar un procedimiento especialmente sencillo y económico para la preparación de un catalizador en forma de polvo consistente en una mezcla de los óxidos de Fe, Bi, Mo y P sobre SiO_2 en calidad de soporte, por modificación con hierro de un catalizador previamente formado de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico, el cual procedimiento satisface todas las exigencias que se deben establecer para uno de tales catalizadores.

En particular, el procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de nitrilo de ácido acrílico o nitrilo de ácido metacrílico por reacción de propileno o isobutileno con aire y/o con oxígeno y amoníaco a temperaturas elevadas en lecho fluidificado o fluido en presencia de un catalizador en forma de polvo, que consiste en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo y está aplicado sobre un soporte de ácido silícico, está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 350 y 520°C y presiones entre 0,1 y 10 atmósferas absolutas en presencia del citado catalizador, que ha sido preparado por impregnación homogénea de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, con una cantidad volumétrica de una

403357



solución acuosa de una sal de hierro, preferiblemente nitrato de hierro trivalente, tal que corresponda aproximadamente a 1 hasta 2,5 veces el volúmen de poros previamente determinado del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico; por lento secado de la masa de catalizador que contiene hierro, húmeda, a aproximadamente 120 hasta 250°C con simultánea descomposición de la sal de hierro para formar óxido de hierro; y por sinterización final del catalizador secado a aproximadamente 600 hasta 700°C.

- 10 Además de ello, el procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de nitrilo de ácido acrílico o nitrilo de ácido metacrílico puede estar caracterizado a elección porque:
- a) para la preparación del catalizador que contiene hierro, por cada 1 kg de catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se han empleado 100 hasta 600 ml, preferiblemente 300 hasta 450 ml, de la solución acuosa de sal de hierro;
 - b) para la preparación del catalizador que contiene hierro se han empleado soluciones acuosas de sal de hierro de 0,1 a 4 molares, preferiblemente de 0,25 a 2,5 molares;
 - 20 c) en la preparación del catalizador que contiene hierro, la impregnación homogénea del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se ha efectuado incorporando por amasado la solución acuosa de nitrato de hierro trivalente;
 - d) el catalizador que contiene hierro, húmedo, antes del secado y de la sinterización, ha sido saturado, en una zona de reacción cerrada, con amoníaco gaseoso, metilamina, dimetilamina, trimetilamina o etilamina;
 - 25 e) el catalizador que contiene hierro, secado, ha sido sinteri-

403357

31



- zado a aproximadamente 600 hasta 700°C hasta tanto que se hubo alcanzado la deseada superficie según BET entre 4 y 20 m²/g;
- f) para la preparación del catalizador que contiene hierro se ha empleado un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico usado o gastado;
- 5 g) el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, empleado para la preparación del catalizador que contiene hierro, tiene un tamaño medio de partículas de 0,04 hasta 0,1 mm;
- 10 h) el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, ha sido empleado con una superficie según BET entre 6 y 60 m²/g;
- i) se ha empleado un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, que ha sido llevado por sinterización a aproximadamente 600 hasta 15 700°C hasta una superficie según BET homogénea entre 10 y 30 m²/g;
- j) el catalizador en forma de polvo, consistente en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo sobre ácido silícico en calidad de soporte, tiene un tamaño medio 20 de partículas de 0,04 hasta 0,1 mm.

En el procedimiento del invento no es necesaria la presencia de agentes diluyentes especiales tales como vapor de agua, dióxido de carbono o hidrocarburos saturados, pero no precisa tampoco ser excluída. El tiempo de permanencia puede ser 25 ajustado entre 0,1 y 50 segundos, preferiblemente entre 0,5 y 20 segundos. La presión es preferiblemente de 1 a 5 atmósferas absolutas. La proporción volumétrica de propileno o isobutileno



a amoníaco a aire puede encontrarse de modo preferible en 1 a
(1 hasta 1,25) a (9 hasta 11). Con el procedimiento de acuerdo
con el invento se obtienen grados de transformación de propileno
y/o rendimientos de nitrilo de ácido acrílico esencialmente más
5 elevados que en el procedimiento de la memoria de patente ale-
mana número 1.243.175.

Para la preparación de un catalizador activo del tipo
citado es de gran importancia que los componentes activos del
catalizador, Bi, Mo, Fe y P estén presentes en la masa del ca-
10 talizador repartidos del modo más homogéneo que sea posible.
Investigaciones con la microsonda indican que en el catalizador
comercial de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico ya se pre-
senta una muy buena distribución de los componentes activos Bi,
Mo y P. El procedimiento de preparación de acuerdo con el in-
15 vento hace posible, de modo sorprendente, que a partir de las
soluciones de nitrato de hierro trivalente, el nitrato de hie-
rro trivalente o, después de la descomposición de éste, el óxido
de hierro, no sea adsorbido selectivamente sobre la superficie
del catalizador de fosfomolibdato de bismuto previamente forma-
20 do, sino que éste último se impregne a fondo de modo homogéneo
con solución de nitrato de hierro trivalente o que después de
la descomposición del nitrato esté totalmente impregnado con
óxido de hierro. Asimismo es importante que también durante el
proceso de impregnación y el subsiguiente secado se conserve la
25 distribución homogénea existente de los componentes activos en
el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico pre-
viamente formado, de modo especial en sus superficies interio-
res. Se debe evitar que las superficies activas del catalizador

403357

31



sean cubiertas de modo heterogéneo durante el proceso de secado por una deposición irregular de nitrato de hierro trivalente y/o por una extracción por disolución primaria y una deposición subsiguiente de componentes de catalizador, predominantemente del molibdeno. En efecto, caso de que por uno de los caminos citados se provocase sobre las superficies interiores del catalizador - incluso en capas relativamente delgadas - una distribución heterogénea de los componentes activos, se empeora la calidad del catalizador obtenido.

10 Siguiendo con exactitud la prescripción de preparación de acuerdo con el invento se logra una distribución homogénea de los componentes activos. En la práctica, se determina convenientemente en primer lugar la capacidad de absorción de líquido del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico con ayuda de una pequeña muestra con agua. Caso de que el catalizador que ha de ser modificado con hierro ya contenga agua, debe ser secado de modo previo. En una determinada cantidad del catalizador de partida seco se incorpora por amasado una cantidad de agua tal que el producto aparezca uniformemente humedecido y ligeramente pegajoso, pero no aparezca húmedo superficialmente. De acuerdo con la experiencia, para humedecer 1 kg de catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se necesitan 100 hasta 600 gramos, la mayor parte de las veces 300 hasta 450 gramos de agua, es decir para impregnar 1 kg de catalizador de partida se necesita una cantidad de líquido de 100 hasta 600 ml de solución de sal de hierro, lo cual corresponde aproximadamente a 1 hasta 2,5 veces el volúmen de poros que se puede determinar de manera de por sí conocida. La impregnación con la solución

403357



1972

de sal de hierro se puede llevar a cabo manualmente a pequeña
escala y en máquinas amasadoras a gran escala. Para la realiza-
ción de esta medida la técnica ofrece una gran cantidad de apa-
ratos apropiados con cualesquiera dimensiones deseadas. Algunos
5 tipos son susceptibles de ser calentados y pueden ser hechos
funcionar bajo vacío. Tales aparatos pueden ser utilizados con
éxito tanto para la impregnación como también para el subsiguien-
te secado del catalizador. No obstante, el catalizador todavía
húmedo procedente de la impregnación puede ser secado también
10 en un horno tubular rotatorio. También se pueden aplicar otros
métodos de secado usuales y de por sí conocidos, siempre que con
ellos no aparezcan heterogeneidades de la superficie del cata-
lizador. Esto significa que el secado debe efectuarse de manera
relativamente lenta y de ningún modo se puede efectuar como un
15 secado por pulverización. En general, el agua contenida en el
catalizador es evaporada lentamente en primer lugar a tempera-
turas alrededor de 120°C y eventualmente haciendo pasar aire por
encima de aquél. Luego a temperaturas crecientes y eventualmente
bajo presión reducida, se efectúa la descomposición gradual del
20 nitrato de hierro trivalente para formar óxido de hierro triva-
lente (Fe_2O_3). En este proceso la temperatura final debe encon-
trarse entre 200 y 250°C.

Las composiciones cuantitativas, tanto del catalizador
empleado de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico como tam-
25 bién del catalizador modificado con hierro preparado, se pueden
hacer variar enteramente a deseo o de modo correspondiente a las
particularidades de la posterior utilización del catalizador ter-
minado. Por ejemplo, se puede partir de catalizadores que contie-

403357



nen los componentes activos en la proporción atómica de Bi_{1-15}
 $\text{Mo}_{15}^{\text{P}}\text{O}_{0,03-3}$ y, mediante la adición de acuerdo con el invento de
soluciones acuosas de sal de hierro con una concentración cual-
quiera, preparar catalizadores que consisten en una mezcla de
5 los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo sobre ácido
silícico en calidad de soporte y que contienen los componentes
activos en una proporción atómica de por ejemplo $\text{Fe}_{0,5-15}\text{Bi}_{1-15}$
 $\text{Mo}_{15}^{\text{P}}\text{O}_{0,03-3}$. Tanto los catalizadores empleados como los catali-
zadores preparados de acuerdo con el invento pueden contener
10 por ejemplo 30 hasta 95% en peso, preferiblemente 50 hasta 80%
en peso, de ácido silícico en calidad de soporte. Así, por ejem-
plo, es posible de acuerdo con el invento preparar un cataliza-
dor de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico con una propor-
ción atómica de $\text{Bi}_{10}\text{Mo}_{15}^{\text{P}}\text{P}_{1,2}$ por impregnación con soluciones
15 acuosas de sal de hierro con diferentes concentraciones para
formar catalizadores muy activos con proporciones atómicas de
por ejemplo $\text{Bi}_{10}\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{1; 2,5; 5; 10}^{\text{P}}\text{P}_{1,2}$, debiéndose ajustar de
acuerdo con la solicitud de patente alemana P. 21 04 223.9, el
catalizador con el contenido de hierro más elevado a una super-
20 ficie según BET más pequeña y el catalizador con el contenido
de hierro más reducido a una superficie según BET más elevada.
Las superficies según BET pretendidas varían en este caso pre-
feriblemente dentro de un margen de aproximadamente 4 y 20 m^2/g .
Bajo condiciones de sinterización constantes se debe sinterizar
25 durante un tiempo tanto más largo cuanto menor deba ser el valor
según BET de la superficie del catalizador. En el presente caso hay
que tener en cuenta que, independientemente de la cantidad de hie-
rro a aplicar, es decir independientemente de la concentración de la

403357



1972

solución acuosa de sal de hierro, debe ser constante la cantidad volumétrica de la solución acuosa de sal de hierro necesaria para la impregnación de un determinado catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico. La cantidad exacta de líquido debe ser determinada siempre de nuevo, tal como ya se ha citado arriba, dependiendo del material de partida. La utilización de cantidades de líquido demasiado grandes o demasiado pequeñas en la impregnación del catalizador de partida conduciría a una distribución heterogénea de los componentes activos en el catalizador preparado, y por consiguiente conduciría a catalizadores de menor calidad.

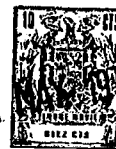
Tal como ya se ha indicado en la memoria de publicación alemana número 2.044.830, también en el procedimiento del presente invento se pueden emplear ventajosamente como material de partida catalizadores de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico tanto usados o gastados como también de nueva aportación, es decir adquiridos en el comercio o recientemente preparados.

Los catalizadores preparados de acuerdo con el invento, que sirven para la preparación de nitrilo de ácido acrílico o nitrilo de ácido metacrílico por reacción de propileno o isobutileno con amoníaco y aire y/o oxígeno poseen, en comparación con los catalizadores hasta ahora conocidos, la ventaja de que mejoran considerablemente el grado de transformación del propileno, del amoníaco y del oxígeno.

Se obtienen catalizadores con una calidad especialmente buena y uniforme, si, antes de efectuar la impregnación con una sal de hierro, se sinteriza a temperaturas entre 600 y 700°C el material de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico

403357

31



en forma de polvo, previamente formado, hasta tanto que toda la masa del catalizador alcance una superficie según BET uniforme entre 10 y 30 m²/g.

De acuerdo con el invento, se puede amasar o mezclar con agitación el catalizador que contiene hierro húmedo, preferiblemente a la temperatura ambiente en presencia de amoníaco gaseoso en un recipiente cerrado, iniciándose una hidrólisis de la sal de hierro con coloración de pardo. En lugar de amoníaco se pueden emplear también otras bases volátiles a la temperatura ambiente. La hidrólisis de la sal de hierro mediante amoníaco gaseoso se lleva a cabo en la práctica en la misma máquina amasadora en la cual previamente ha tenido lugar la impregnación homogénea, y por lo tanto no exige ningún gasto técnico especial.

Ejemplo 1.

a) Determinación de la absorción de líquido.

1 kg de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico seco, recientemente preparado con la composición de 24,5% en peso de Bi₂O₃, 21,3% en peso de MoO₃, 0,9% en peso de P₂O₅ y 52,7% en peso de SiO₂ con una superficie según BET de 58 m²/g y un tamaño medio de granos de 0,04 a 0,08 mm, que contenía los elementos activos Mo : Bi : P en la proporción atómica de 15:10:1,2 fue llevado hasta el grado de humedad óptimo mediante incorporación de agua por amasado. Para ello por cada 1 kg de catalizador (masa seca) se necesitaron 400 g (ml) de agua, es decir para la impregnación del catalizador se necesitaron, por cada 1 kg de éste, en cada caso 400 ml de solución de nitrato de hierro trivalente de concentración variable.

b) Preparación de un catalizador con un contenido de los compo-

403357



nentes activos Mo : Bi : Fe : P en la proporción atómica de 15 : 10 : 10 : 1,2.

En 1 kg del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico con la composición citada en a) se incorporó por amasado, una solución de 404 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en 238 g de agua (400 ml de solución 2,5 molar de nitrato de hierro trivalente). Después de una duración del amasado de algunos minutos se logró una amplia homogeneidad de la masa de catalizador impregnada. El catalizador húmedo fué secado primero a 120 hasta 150°C en una estufa de secado haciendo pasar a su través aire. A continuación, el catalizador fue calentado a 200°C hasta que la masa total no contenía ya nada de humedad y el nitrato de hierro trivalente se había descompuesto para formar óxido de hierro. Ya que el proceso de secado depende del espesor de capa de la masa de catalizador, del aire hecho pasar a través, de la superficie, etc., es decir de equipos y dispositivos de aparatos, en el presente caso la duración de secado no puede ser considerada como aspecto característico del procedimiento de preparación. El catalizador secado fue sinterizado a continuación a temperaturas entre 650 y 700°C hasta que la superficie según BET había disminuído 7,3 m²/g. Después de la sinterización, el catalizador tenía un color amarillo limón. El tamaño medio de partículas de los granos de catalizador se encontraba inalterado entre 0,04 y 0,08 mm.

En una investigación del catalizador así preparado con la microsonda no se pudo comprobar ninguna heterogeneidad en la distribución de los elementos, especialmente del hierro.

403357



Ejemplo 2.

Catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P =
15:10:5:1,2.

5 1 kg del mismo material de partida que en el Ejemplo 1
fue amasado con una solución de 202 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en
319 g de agua (400 ml de solución 1,25 molar de nitrato de hie-
rro trivalente) para formar una masa homogénea. El catalizador
impregnado fue secado igual que en el Ejemplo 1 y fue sinteri-
zado a temperaturas entre 650 y 700°C hasta que la superficie
10 según BET hubo disminuído a 10 hasta 12 m^2/g . El tamaño medio
de granos del catalizador terminado se encontraba inalterado
entre 0,04 y 0,08 mm.

Ejemplo 3.

15 Catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P =
15 : 10 : 2,5 : 1,2.

1 kg del mismo material de partida que en los Ejemplos
1 y 2 fué amasado con una solución de 101 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
en 359,5 g de agua (400 ml de solución 0,625 molar de nitrato
de hierro trivalente) para formar una masa homogénea. El cata-
lizador impregnado, que contenía agua, fue secado igual que en
20 los precedentes Ejemplos y a continuación fue sinterizado a tem-
peraturas entre 650 y 700°C hasta que la superficie según BET
hubo alcanzado un valor de 12 a 14 m^2/g .

Ejemplo 4.

25 Catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P =
15 : 10 : 1 : 1,2.

1 kg del mismo material de partida que en los prece-
dentes Ejemplos fue amasado con una solución de 40,4 g de

403357



1972

5 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en 383,8 g de agua (400 ml de solución 0,25 molar de nitrato de hierro trivalente) para formar una masa homogénea. El catalizador obtenido fue secado igual que en los restantes Ejemplos y fue sinterizado a 650 hasta 700°C hasta que la superficie según BET hubo alcanzado un valor de 14 a 16 m^2/g .

Ejemplo 5.

Preparación de un catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P = 15 : 10 : 5 : 1,2, en un aparato técnico.

10 En calidad de material de partida se utilizó un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico con una composición y un tamaño de granos que correspondían a los del Ejemplo 1a), pero con una superficie según BET de 52 m^2/g . Su capacidad de absorción de agua era como máximo de 400 ml/kg. 50 kg
15 de este material de partida fueron cargados en una máquina amasadora habitual en la técnica y fueron amasados con una solución de 10,8 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en 15,6 kg de agua (20 litros de solución) en el espacio de 20 minutos para formar una masa homogénea. La masa de catalizador impregnada fue secada en un horno
20 tubular rotatorio de 5 m de longitud con una temperatura de entrada de 120°C y una temperatura de salida de 200°C. La sinterización del catalizador se llevó a cabo también en un horno tubular rotatorio a temperaturas entre 620 y 700°C. La duración de la sinterización se ajustó de tal modo que el catalizador obtenido tenía finalmente una superficie según BET de 12 m^2/g . Una
25 distribución heterogénea de los componentes activos, especialmente del hierro, en la masa del catalizador no pudo ser comprobada mediante una investigación con la microsonda.

403357

31



Ejemplos del ennoblecimiento de catalizadores de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico gastados:

Ejemplo 6.

En calidad de material de partida se utilizó un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico inactivado con una composición y un tamaño de granos que correspondían a los del ejemplo 1a), con una superficie según BET de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y una capacidad de absorción de agua de $380 \text{ ml}/\text{kg}$. 1 kg de este catalizador fue amasado con una solución de 202 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ y 299 g de agua (380 ml de solución 1,32 molar de nitrato de hierro trivalente) para formar una masa homogénea, fue secado igual que en el Ejemplo 2 y fue sinterizado a 650 hasta 700°C hasta establecer una superficie según BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. En el catalizador terminado los elementos Mo : Bi : Fe : P se encontraban en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2. La distribución también era muy homogénea.

Ejemplo 7.

50 kg del material de partida arriba citado (Ejemplo 6) fueron cargados igual que en el Ejemplo 5 en una máquina amasadora, fueron amasados con una solución de 10,8 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ en 14,6 kg de agua (19 litros de solución) en el espacio de 20 minutos para formar una masa homogénea y fueron secados y sinterizados del modo descrito en el Ejemplo 5. El catalizador obtenido en el caso presente tenía una superficie según BET de $12,4 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribución de los componentes activos tenía la misma homogeneidad que en todos los otros catalizadores preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 a 6. En el catalizador terminado los elementos Mo : Bi : Fe : P estaban presentes



403357

en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2.

De acuerdo con los Ejemplos 1 a 7 se obtienen de manera muy sencilla, partiendo de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico de reciente preparación o inactivado, mediante mezclado con diferentes cantidades de hierro, catalizadores de lecho fluidificado que, a causa de las temperaturas de sinterización más elevadas que para el catalizador de fosfomolibdato de bismuto de acuerdo con la memoria de patente alemana número 1.127.351 son usualmente al menos igual de resistentes mecánicamente a la abrasión que el material de partida utilizado. Por el modo de trabajo de acuerdo con el invento se pueden preparar catalizadores que contienen los elementos Mo : Bi : Fe : P no sólo en diferentes proporciones, sino también en una distribución muy buena. El hecho de que el modo de preparación propuesto influye de modo especialmente favorable sobre las propiedades catalíticas, es decir sobre la preparación de acuerdo con el invento por ejemplo de nitrilo de ácido acrílico, lo muestran los siguientes Ejemplos 8 a 14.

Ejemplos 8 a 14.

En cada caso 1000 cm³ del catalizador preparado de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7 con un tamaño medio de partículas de 0,04 hasta 0,08 mm fueron empleados en un reactor de lecho fluidificado de 150 cm de altura y 5 cm de diámetro. Los reactivos propileno, amoníaco y aire fueron introducidos en el reactor en la proporción volumétrica de 1 : 1,25 : 9,5-10 con una velocidad de circulación de 10 cm/segundo. La temperatura era de 470 a 485°C, la presión era de 1,15 atmósferas absolutas, y el tiempo de permanencia, referido al espacio de reacción,

403357

31



era de 15 segundos y, referido al volumen del catalizador, era de 5 segundos. La conducción de la reacción y el tratamiento del producto de reacción se efectuaron de manera conocida, por ejemplo tal como se describe en los Ejemplos de la memoria de patente alemana número 1.243.175. Los resultados logrados de este modo están recopilados en la siguiente tabla:

TABLA

Ejemplo	Catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo	Superficie según BET (m ² /g)	Grado de transformación de propileno (%)	Grado de transformación de NH ₃ (%)	Rendimiento de acrilonitrilo en %, referido a propileno Reaccionado Empleado	
8	1	7,3	91,0	94,2	75,2	68,5
9	2	12	92,5	91,8	81	75
10	3	13	91,5	92,0	82,1	75,2
11	4	15,8	91,1	93,7	80,9	73,7
12	5	12	92,5	91,4	82,5	76,3
13	6	10	91,5	92,5	82,2	75,2
14	7	12,4	92,5	91,5	82,6	76,5

Ejemplo 15.

a) Tratamiento previo.

5 kg de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico con la composición de 25,3% en peso de Bi₂O₃, 21,6% en peso de MoO₃, 0,9% en peso de P₂O₅ y 52,5% en peso de SiO₂, con una superficie según BET de 52 m²/g y un tamaño medio de granos de 0,04 hasta 0,08 mm, que contiene los ele-

403357

31



mentos activos Mo : Bi : P en la proporción atómica de 15 : 10 : 1,2, es sinterizado en un horno de mufla durante 1 hora a 680°C, con lo que la superficie según BET disminuye a 17 m²/g.

- 5 b) La capacidad de absorción de líquido de este catalizador es de 400 ml/kg.
- c) Preparación de un catalizador con un contenido de los componentes activos Mo : Bi : Fe : P en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2.

10 5 kg de este material de partida son cargados en una máquina amasadora habitual en la técnica y son amasados con una solución de 1.080 g de Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O en 1,56 kg de agua (2 litros de solución 1,34 molar de nitrato de hierro trivalente), en el espacio de 20 minutos para formar una masa

15 homogénea. A continuación, se introduce en la máquina amasadora estanca a los gases, mientras se prosigue el amasado, a partir de una botella de acero, amoníaco gaseoso hasta la saturación de la masa húmeda de catalizador. La hidrólisis que se establece del nitrato de hierro trivalente se puede

20 reconocer en el hecho de que el catalizador de color amarillo claro se colorea gradualmente de pardo rojo. Después de aproximadamente 20 minutos, el amoníaco en exceso es desplazado por nitrógeno y el catalizador es secado a 120 hasta 200°C y es sinterizado de modo y manera conocidos a temperaturas entre

25 620 y 700°C. La duración de la sinterización se hubo de ajustar de tal modo que el catalizador obtenido tuviese una superficie según BET de 10,1 m²/g. El tamaño medio de partículas de los granos del catalizador se encontraba inalterado entre 0,04 y 0,08 mm.



403357

Ejemplo 16.

- 5 a) 5 kg de una mezcla de cinco diferentes catalizadores de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico gastados (inactivados) con diferentes superficies según BET, una composición en promedio de 25% en peso de Bi_2O_3 , 21,2% en peso de MoO_3 , 0,9% en peso de P_2O_5 y 52,9% en peso de SiO_2 (proporción atómica Mo : Bi : P = 15 : 10 : 1,2) y un tamaño medio de granos de 0,04 hasta 0,08 mm, son sinterizados en un horno tubular rotatorio durante 1 hora a 680°C, obteniéndose un material de
- 10 partida con una superficie según BET uniforme de 14 m²/g.
- b) La capacidad de absorción de líquido de este catalizador es de 380 ml/kg.
- c) 5 kg del material de partida previamente tratado son amasados con una solución de 1010 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en 1495 g de agua (1,9 litros de solución 1,32 molar de nitrato de hierro trivalente) y son, igual que en Ejemplo 15, tratados con amoníaco gaseoso, a continuación son secados a temperaturas
- 15 entre 120 y 250°C y son sinterizados a 650 hasta 700°C en el horno tubular rotatorio hasta el establecimiento de una superficie según BET de 9,2 m²/g. En el catalizador terminado, los elementos Mo : Bi : Fe : P se presentan en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2.
- 20

Ejemplo 17.

- 25 a) 5 kg del mismo catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico que en el Ejemplo 15 son secados con el fin de determinar la capacidad de absorción de líquido, pero no son sinterizados, de modo que se conserva la superficie según BET del catalizador de 52 m²/g.

403357



b) La capacidad de absorción de líquido de este catalizador es de 400 ml/kg.

5 c) 5 kg de este material de partida son impregnados con la misma cantidad de solución de nitrato de hierro trivalente, igual que en el Ejemplo 15 y son tratados análogamente con amoníaco gaseoso, pero con la misma duración de sinterización se obtiene un catalizador con una superficie según BET de 10,6 m²/g.

10 El hecho de que el modo de preparación propuesto influye de modo especialmente favorable sobre las propiedades catalíticas en la preparación de nitrilo de ácido acrílico, lo muestran los siguientes Ejemplos 18 a 20:

Ejemplos 18 a 20

15 En cada caso 1000 cm³ del catalizador preparado de acuerdo con los Ejemplos 15 a 17, con un tamaño medio de partículas de 0,04 hasta 0,08 mm, son empleados en un reactor de lecho fluidificado de 150 cm de altura y 5 cm de diámetro. Los reactivos propileno, amoníaco y aire son introducidos en el reactor en la proporción volumétrica de 1:1,25:9,5 hasta 10, 20 con una velocidad de circulación de 10 cm/segundo. La temperatura es de 470 a 485°C, la presión es de 1,15 atmósferas absolutas y el tiempo de permanencia, referido al espacio de reacción, es de 15 segundos, y referido al volumen de catalizador, es de 5 segundos. La conducción de la reacción y el tratamiento 25 del producto de reacción se efectúan de manera conocida, por ejemplo tal como se describe en los Ejemplos de la memoria de patente alemana número 1.243.175. Los resultados logrados en el presente caso están recopilados en la siguiente tabla:

403357



1972

TABLA

Ejemplo		18	19	20
Catalizador de acuerdo con el Ejemplo		15	16	17
Superficie según BET	(m ² /g)	10,1	9,2	10,6
Grado de transformación de propileno	(%)	93,5	92,5	92,0
Grado de transformación de NH ₃	(%)	95,5	96,1	95,3
Grado de transformación de O ₂	(%)	100	100	100
Rendimiento de nitrilo de ácido acrílico en %, referido al propileno reaccionado		81,5	82,6	81,5

---- N O T A ----

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la preparación de nitrilo de ácido acrílico o nitrilo de ácido metacrílico por reacción de propileno o isobutileno con aire y/o oxígeno y amoníaco a temperaturas elevadas en lecho fluido o fluidificado en presencia de un catalizador en forma de polvo, que consiste en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo y está aplicado sobre un soporte de ácido silícico, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 350 y 520°C y presiones entre 0,1 y 10 atmósferas absolutas en presencia del citado catalizador, que había sido preparado por impregnación homogénea de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, con una cantidad volumétrica de una solución acuosa de una sal de hierro, preferible-

MCE

403357



5 mente nitrato de hierro trivalente, tal que corresponde aproximadamente a 1 hasta 2,5 veces el volumen de poros previamente determinado del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico; por lento secado de la masa de catalizador que contiene hierro, húmeda, a aproximadamente 120 hasta 250°C con simultánea descomposición de la sal de hierro para formar óxido de hierro; y sinterización final del catalizador secado a aproximadamente 600 hasta 700°C.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la preparación del catalizador que contiene hierro por cada 1 kg de catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se han empleado 100 hasta 600 ml, preferiblemente 300 hasta 450 ml, de la solución acuosa de sal de hierro.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque para la preparación del catalizador que contiene hierro se han empleado soluciones acuosas de sal de hierro de 0,1 hasta 4 moles, preferiblemente de 0,25 hasta 2,5 moles.

20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la preparación del catalizador que contiene hierro la impregnación homogénea del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se efectúa incorporando por amasado la solución acuosa de nitrato de hierro trivalente.

25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador que contiene hierro, húmedo, antes de efectuar el secado y la sinterización, ha sido

MCE



saturado en una zona de reacción cerrada, con amoníaco gaseoso, metilamina, dimetilamina, trimetilamina o etilamina.

5 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador que contiene hierro, secado, ha sido sinterizado a 600 hasta 700°C hasta que se hubo alcanzado la deseada superficie según BET entre 4 y 20 m²/g.

10 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para la preparación del catalizador que contiene hierro se ha empleado un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico usado o gastado.

15 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, empleado para la preparación del catalizador que contiene hierro, tiene un tamaño medio de partículas de 0,04 a 0,1 mm.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, ha sido empleado con una superficie según BET entre 6 y 60 m²/g.

20 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se ha empleado un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, el cual por sinterización a aproximadamente 600 hasta 700°C ha sido llevado hasta una superficie según BET uniforme entre 10 y 30 m²/g.

25

mtc

403357 31 MAY 1972



11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones
1 a 10, caracterizado porque el catalizador en forma de polvo
consistente en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto,
molibdeno y fósforo sobre ácido silícico en calidad de soporte
5 tiene un tamaño medio de partículas de 0,04 a 0,1 mm.

12. "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITRILO DE ACIDO
ACRILICO O NITRILO DE ACIDO METACRILICO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memo-
ria Descriptiva, que consta de veinticuatro hojas escritas a
10 máquina por una sola cara.

Madrid 31 MAY. 1972

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P.P.

mE